I - مـراجعة

I - الأكسدة والإرجـاع

المؤكسد : هو فرد كيميـائي مؤهل لاكتساب إلكترون أو أكثر .

شاردة البرمنغنات عبارة عن مؤكسد ؛

$$MnO_4^-{}_{(aq)} + 5\,e^- + 8\,H^+_{(aq)} = Mn^{2+}_{(aq)} + 4\,H_2O_{(l)}$$

شاردة ثنـائي الكرومـات عبارة عن مؤكسد ؛

$$Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)} + 6\,e^- + 14\,H^+_{(aq)} = 2\,Cr^{3+}_{(aq)} + 7\,H_2O_{(l)}$$

المرجع : هو فرد كيميـائي مؤهل للتخلي عن إلكترون أو أكثر .

ذرة التوتيـاء (Zn) :

$$Zn = Zn^{2+} + 2\,e^-$$

شاردة الحديد الثنائي (Fe^{2+})

$$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$$

الثنائيات مرجع / مؤكسد

الثنائية مرجع / مؤكسد هي المجموعة المتشكلة من مؤكسد ومرجعه المرافق ، نكتبها اصطلاحا بالشكل : Ox / Red
حيث Ox هو المؤكسد (Oxydant) و Red هو المرجع (Réducteur) .

أمثلة :

$MnO_4^-{}_{(aq)} / Mn^{2+}_{(aq)}$

$I_{2\,(aq)} / I^-_{(aq)}$

$S_4O_6^{2-}{}_{(aq)} / S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$

$S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} / SO_4^{2-}{}_{(aq)}$

$Fe^{3+}_{(aq)} / Fe^{2+}_{(aq)}$

$Fe^{2+}_{(aq)} / Fe_{(s)}$

$Zn^{2+}_{(aq)} / Zn_{(s)}$

$Al^{3+}_{(aq)} / Al_{(s)}$

$H_2O_{2(aq)} / H_2O_{(l)}$

$O_{2(g)} / H_2O_{2(aq)}$

بصفة عـامة نكتب المعادلة النصفية الخاصة بالثنائية Ox / Red بالشكل : $Ox + n\,e^- = Red$

كيف نكتب معادلة نصفية إلكترونية للأكسدة أو للإرجـاع ؟

مثال : المعادلة النصفية الخاصة بالثنائية $MnO_4^-{}_{(aq)} / Mn^{2+}_{(aq)}$

1 – نكتب :

$$MnO_4^-{}_{(aq)} = Mn^{2+}_{(aq)}$$

2 – في المحاليل المائية نحقق انحفاظ عنصر الأكسجين بالماء (H_2O) ، فنكتب :

$$MnO_4^-{}_{(aq)} = Mn^{2+}{}_{(aq)} + 4\ H_2O_{(l)}$$

3 - في الأوساط الحامضية نحقق انحفاظ عنصر الهيدروجين بالبروتونات (H^+) ، فنكتب :

$$MnO_4^-{}_{(aq)} + 8\ H^+{}_{(aq)} = Mn^{2+}{}_{(aq)} + 4\ H_2O_{(l)}$$

4 - نحقق انحفاظ الشحنة بواسطة الإلكترونات ، وبما أن MnO_4^- مؤكسد ، فهو يكتسب الإلكترونات ، وبالتالي نضيف خمسة إلكترونات من جهة اليسار.

في حالة مرجع نضيف الإلكترونات من جهة اليمين ، لأن المرجع يفقد الإلكترونات .

وأخيرا نكتب :

$$MnO_4^-{}_{(aq)} + 8\ H^+{}_{(aq)} + 5\ e^- = Mn^{2+}{}_{(aq)} + 4\ H_2O_{(l)}$$

تفاعل الأكسدة – إرجــاع

هو التفاعل الذي يَحدُث فيه انتقال الإلكترونات من المرجع إلى المؤكسد اللذين يشكلان الثنائية Ox/Red.

مثــال : تفاعل محلول مــائي لفوق منغنات البوتــاسيوم مع محلول كبريتات الحديد (II) في وسط حــامضي .

نحدّد أولا الثنائيتين Ox/Red .

برمنغنات البوتــاسيوم (K^+,MnO_4^-) ، حيث K^+ شاردة غير فعَالة ، لكن لماذا غير فعّالة ؟ نعلم أن ذرة البوتاسيوم K مرجع قوي ، أي تفقد بسهولة الإلكترون الوحيد الموجود في الطبقة الخارجية (يوجد عنصر البوتاسيوم في العمود الأول من جدول التصنيف الدوري) .

لهذا تكون شاردة البوتاسيوم مؤكسدا ضعيفا ، وبالتالي اعتبرناها شاردة غير فعالة ، أي أن الشاردة K^+ تكتسب بصعوبة كبيرة إلكترونا .

أكاد أسمعك وأنت تقول : كيف عرفنا أن المرجع في الثنائية هو الشاردة Mn^{2+} ؟

أقول لك : لا تقلق ، فأنت غير مطالب بهذا . هناك ثنائيات كثيرة الاستعمال ، بإمكانك أن تحفظها ، أما في التمارين تُعطى لك هذه الثنائيات . فمثلا مع نفس المؤكسد MnO_4^- نجد مرجعا آخر هو MnO_2 في وسط أقل حموضة ، ونكتب الثنائية MnO_4^- / MnO_2 .

في المخبر تتعرّف على شروط التفاعلات .

للمزيد ......

يمكن أن نقارن بين الثنائيتين MnO_4^- / Mn^{2+} و K^+ / K بواسطة كمونات الأكسدة – إرجــاع .

هذا الدرس من السنة الثانية في البرنامج القديم ، لا نخوض فيه ، لكن سأقدم لك قائمة تفيدك كثيرا في اختيار المؤكسد والمرجع المتفاعلين .

لكل ثنائية كمون يسمى الكمون النظامي (π_0) ويُقاس بالفولط .

أنت غير مُطالب بتفسير تفاعل الأكسدة – إرجاع بواسطة هذا المفهوم . أنا قصدي من هذا فقط لأجعلك قادرا مستقبلا على اختيار المؤكسد أو المرجع في محلول مائي ، حتى تتمكن من تكوين ثنائيتين وكتابة المعادلتين النصفيتين ، وبالتالي كتابة معادلة الأكسدة – إرجــاع .

الكمونــات النظـامية لبعض الثنائيات

π_0 (فولط)	المعــادلة النصفية	الثنـائية
+ 2,87	$F_2 + 2\,e^- = 2\,F^-$	F_2 / F^-
+ 2,10	$S_2O_8^{2-} + 2\,e^- = 2\,SO_4^{2-}$	$S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$
+ 1,77	$H_2O_2 + 2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- = 2\,H_2O$	H_2O_2 / H_2O
+ 1,71	$ClO^- + 2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- = Cl^- + H_2O$	ClO^- / Cl^-
+ 1,49	$MnO_4^- + 8\,H^+_{(aq)} + 5\,e^- = Mn^{2+} + 4\,H_2O$	MnO_4^- / Mn^{2+}
+ 1,42	$Au^{3+} + 3\,e^- = Au$	Au^{3+} / Au
+ 1,36	$Cl_2 + 2\,e^- = 2\,Cl^-$	Cl_2 / Cl^-
+ 1,33	$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+_{(aq)} + 6\,e^- = 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$	$Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$
+ 1,23	$O_2 + 4\,H^+_{(aq)} + 4\,e^- = 2\,H_2O$	O_2 / H_2O
+ 1,07	$Br_2 + 2\,e^- = 2\,Br^-$	Br_2 / Br^-
+ 0,96	$NO_3^- + 4\,H^+ + 3\,e^- = NO + 2\,H_2O$	NO_3^- / NO
+ 0,85	$Hg^{2+} + 2\,e^- = Hg$	Hg^{2+} / Hg
+ 0,80	$Ag^+ + e^- = Ag$	Ag^+ / Ag
+ 0,77	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	Fe^{3+} / Fe^{2+}
+ 0,68	$O_2 + 2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- = H_2O_2$	O_2 / H_2O_2
+ 053	$I_2 + 2\,e^- = 2\,I^-$	I_2 / I^-
+ 0,34	$Cu^{2+} + 2\,e^- = Cu$	Cu^{2+} / Cu
+ 0,15	$Cu^{2+} + e^- = Cu^+$	Cu^{2+} / Cu^+
+ 0,15	$SO_4^{2-} + 4\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- = SO_2 + 2\,H_2O$	SO_4^{2-} / SO_2
+ 0,09	$S_4O_6^{2-} + 2\,e^- = 2\,S_2O_3^{2-}$	$S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$
0,00	$2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- = H_2$	H^+ / H_2
– 0,44	$Fe^{2+} + 2\,e^- = Fe$	Fe^{2+} / Fe
– 0,74	$Cr^{3+} + 3\,e^- = Cr$	Cr^{3+} / Cr
– 0,76	$Zn^{2+} + 2\,e^- = Zn$	Zn^{2+} / Zn
– 1,67	$Al^{3+} + 3\,e^- = Al$	Al^{3+} / Al
– 2,37	$Mg^{2+} + 2\,e^- = Mg$	Mg^{2+} / Mg
– 3,04	$Li^+ + e^- = Li$	Li^+ / Li
– 3,17	$K^+ + e^- = K$	K^+ / K

كلما كان الكمون النظامي للثنائية مرتفعا كلما كانت القوة المؤكسدة للمؤكسد في الثنائية أكبر .
كلما كان الكمون النظامي للثنائية منخفضا كلما كانت القوة المرجعة للمرجع في الثنائية أكبر

مثلا :

المحلول المائي لبرمنغنات البوتاسيوم :

لدينا الثنائيتان MnO_4^- / Mn^{2+} و K^+ / K

$\pi_0 (MnO_4^- / Mn^{2+}) = +1,49\ V$ ، $\pi_0 (K^+ / K) = -3,17\ V$

ومنه المؤكسد MnO_4^- أقوى من المؤكسد K^+ . طبعا نتكلم عن الثنائيات المتشكلة من أفراد كيميائية موجودة بصفة محسوسة في المحلول .

المحلول المـائي لكبريتات الحديد (II) :

لدينا الثنائيتان Fe^{3+} / Fe^{2+} و $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$

$\pi_0 (Fe^{3+} / Fe^{2+}) = +0,77V$ ، $\pi_0 (S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}) = +2,10\ V$

ومنه القوة المرجعة لـ Fe^{2+} أكبر من القوة المرجعة لـ SO_4^{2-} .

كبريتات الحديد (II) (Fe^{2+},SO_4^{2-}) ، حيث أن الشاردة SO_4^{2-} غير فعالة وذلك راجع لكمون الأكسدة للثنائيتين .

تفاعل الإرجاع :

$$MnO_4^-{}_{(aq)} + 5e^- + 8H^+{}_{(aq)} = Mn^{2+}{}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)}$$

تفاعل الأكسدة :

$$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$$

نضرب معادلة الأكسدة في العدد 5 لكي يتساوى عدد الإلكترونات في المعادلتين ، معنى أن هذا التفاعل يتم بمول واحد من البرمنغنات و5 مولات من شوارد الحديد (II) ، ثم نجمع نصفي المعادلتين :

$$MnO_4^-{}_{(aq)} + 5Fe^{2+}{}_{(aq)} + 8H^+{}_{(aq)} = Mn^{2+}{}_{(aq)} + 5Fe^{3+}{}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)}$$

بصفة عـامة :

$Ox_1 + n_1 e^- = Red_1$ المعادلة النصفية للإرجـاع

$Red_2 = Ox_2 + n_2 e^-$ المعادلة النصفية للأكسدة

بضرب المعادلة الأولى في n_2 والمعادلة الثانية في n_1 وجمعهما طرفا لطرف نتحصل على معادلة الأكسدة – إرجـاع :

$$n_2 Ox_1 + n_1 Red_2 = n_1 Ox_2 + n_2 Red_1$$

II - الكيميــاء الحركية

1 - تعريف

الكيميـاء الحركية (أو الحركية الكيميـائية) هي علـم يهتم ويختصّ بدراسة معدّل التغيّر في سرعة التفاعلات الكيميـائية والعوامل المؤثرة فيها ، مثل الضغط ودرجة الحرارة والتركيز والعوامل المحفّزة .

يمكن لجملة كيميـائية أن تتطور تحت تأثير تفـاعل أو مجموعة تفاعلات كيميـائية ، من حالتها الابتدائية إلى حالتها النهائية ، حيث يكون هذا التحوّل إما آنيا أو سريعا أو بطيئا أو بطيئا جدّا .

2 - المدة الزمنية لتحوّل كيميـائي

سريع وبطئ صفتان نسبيتـان

<< ... ماذا كان سيقول إسحـاق نيوتن عن سرعة عربته التي تجرها مجموعة من الأحصنة لـو شاهد صاروخا وهو يعبر أجواء ضيعته بضواحي لندن آنذاك ؟ طبعا لا يسعه إلا أن يقول : أن عربتي متوقفة ....>>

معنى هذا أن السرعة والبطء صفتان نسبيتـان ، فإذا ما قارنّا مدّتي حدوث ظاهرتين يمكن أن نجزم أن حدوث إحداهما أسرع أو أبطـأ من حدوث الأخرى . لكن أن نقول أن هذه الظـاهرة تحدث بسرعة أو ببطء ، فهذا يحتـاج لمرجع للسرعة والبطء .

مثلا في التحولات الكيميـائية ، نقول أن التحوّل الكيميـائي سريع أو بطئ حسب التقنية التي نتابع بواسطتها هذا التحول .

التقنيات المتـاحة في برنامجنا هي :

– **قياس الناقلية**

– **المعايرة الحجمية**

– **قيـاس ضغط غـاز**

– **الملاحظة بالعين المجرّدة**

♦ من أجل متابعة تطور جملة كيميـائية خلال الزمن يجب أن نستعمل تقنية معيّنة لقيـاس مقدار متغير خلال هذا التطور ، مثل تركيز أحد المتفاعلات أو أحد النواتج .

♦ قياس مقدار فيزيـائي لا يمكن أن يكون آنيا ، بل يحتاج إلى مدة زمنية ، بحيث تتعلق هذه المدة الزمنية بالتقنية المتبعة في هذا القياس .

أمثلة

تقنية المعايرة : تدوم بعض الدقائق

قيـاس الـ pH : يدوم بعض الثواني

قيـاس ناقلية محلول أو قياس ضغط غـاز : تدوم كسرا من الثـانية

التفـاعل الكيميـائي البطيء

نقول عن تفاعل كيميـائي أنه بطئ بالنسبة لتقنية قيـاس معينة إذا كانت كمية المقدار المقـاس لا تتغير كثيرا أثنـاء عملية القيـاس . (تتغير كثيرا أو قليلا بالنسبة للكميات الابتدائية) .

التفـاعل الكيميائي السريع

نقول عن تفاعل كيميـائي أنه سريع بالنسبة لتقنية قيـاس معيّنة إذا كانت كمية المقدار المقـاس تتغير بصفة محسوسة أثناء عملية القيـاس .

ملاحظة : بعض التفاعلات الكيميــائية تعتبر سريعة مهما كانت التقنية المستعملة . هذه التفاعلات تُقاس مدتها بالنسبة للديمومة الشبكية (حوالي $0,1\ s$) .

مثـال 1

ترسيب شوارد الكلور (Cl^-) بواسطة نترات الفضة (Ag^+ , NO_3^-) ، حيث أن هذا التفاعل آني (الشكل – 1) ، أي يحدث بمجرد تلاقي المتفاعلين ويحدث التفـاعل التالي : $Ag^+ + Cl^- = AgCl$

مثال 2

تفاعل محلول حمضي مثل $(HCl_{(aq)})$ مع محلول أسـاسي مثل $(NaOH_{(aq)})$ ، يحدث التفاعل التالي آنيـا : $OH^- + H_3O^+ = 2\ H_2O$

ملاحظة 2

بعض التفاعلات الكيميـائية (خـاصة في الكيميـاء العضوية) تُعتبر بطيئة إذا تـابعنا تطوّرها بتقنية النّاقلية ، وتُعتبر سريعة جدّا إذا تابعنا تطوّرها بواسطة تقنية المعايرة المتتـالية .

صورة عن Hatier

الشكل – 1 . تفاعل Ag^+ مع Cl^-

لنفسّر هذا : كل ما في الأمر أن عندما نستعمل تقنية الناقلية ، حيث نعلم أن هذه الطريقة تحتاج إلى كسر من الثانية لمعرفة النتيجة ، في هذه المدة التي استغرقتاها في القياس لم تتغير كمية المقدار المقاس بقيمة محسوسة ، لهذا اعتبرنا التفاعل بطيئا .
أما كمية المقدار المتغير فتكون محسوسة عندما نتبع تقنية المعايرة ، لأن المعايرة تستغرق مدة تُعدّ بالدقائق .
وكأني أسمعك تقول : مـا هذا الهُراء ؟ هل يمكن أن يكون نفس التفاعل في نفس الشروط مرة بطيئا ومرة سريعا ؟
إليك هذا المثال البسيط :
منبع مائي يصبّ في حوض صغير . فلاح يأخذ الماء من الحوض ويذهب به محملا أياه على دوابّه حوالي 3 كم ليسقي به زرع حديقته ، بحيث يترك الحوض فارغا . لما يرجع لأخذ الماء مرة ثانية يجد الحوض على وشك الامتلاء .
اشترى هذا الفلاح جرارا واستعمله لنقل نفس الكمية من الماء لحديقته ، فلما رجع لأخذ الماء مرة ثانية وجد كميته في الحوض قليلة .
هل سيقول الفلاح أن المـاء سابقا كان يصب في الحوض بسرعة أما اليوم (بعد شراء الجرار) أصبح يصب ببطء ؟ طبعا لا .
في الحقيقة لم يتغيّر أي شيء ، وإنما التقنية تغيرت من بدائية (استعمال الدواب) إلى شبه حديثة (استعمال الجرار) .
بالنسبة للتقنية الأولى التي مدتها طويلة وجدنا كمية الماء في الحوض كبيرة ، حيث أن هذه الكمية تمثل بالنسبة لنا كمية المتغير
أما بالنسبة للتقنية الثانية التي مدتها قصيرة وجدنا كمية الماء في الحوض قليلة . وهذا يتطابق مع تفاعل سريع وتفاعل بطيء .

من أجل متـابعة تطوّر جملة كيميـائية يجب دائما اختيار تقنية قيــاس ، بحيث يكون التفاعل المدروس بطيئا أو سريعا نسبة لهذه التقنية .

3 - المتابعة الزمنية لتحوّل كيميــائي

3 - 1 مقدار التقدم (x) في تفاعل كيميــائي

نعتبر تفاعل أكسدة الحديد (Fe) بواسطة ثنــائي الأكسجين (O_2) . معادلة التفاعل هي :

$$3\,Fe_{(S)} \quad + \quad 2\,O_{2\,(g)} \quad = \quad Fe_3O_{4\,(S)}$$

من أجل متابعة تطور جملة كيميائية من حــالتها الابتدائية إلى حالتها النهائية ننشئ جدول التقدم ، حيث في هذا الجدول نستعمل مقدارا يعبّر عن تطوّر التفاعل يسمى **مقدار تقدّم التفاعل** (x) ويقاس بـ (mol) ، أما (x_m) هو مقدار التقدم الأعظمي .

نسخّن 3 g من خراطة الحديد حتى الاحمرار وندخلها في بوتقة تحتوي على حجم قدره 500 ml من غـاز ثنائي الأكسجين محسوبا في الشرطين النظاميين من درجة الحرارة والضغط ($V_M = 22,4\,L$).

معادلة التفاعل	$3\,Fe$ +	$2\,O_2$ =	Fe_3O_4	التقدم
كمية المادة في الحالة الابتدائية (t = 0)	$n(Fe)$	$n(O_2)$	0	0
كمية المادة في الحالة الانتقالية (t)	$n(Fe)-3x$	$n(O_2)-2x$	x	x
كمية المادة في الحالة النهائية	$n(Fe)-3x_m$	$n(O_2)-2x_m$	x_m	x_m

3 – 2 المتفاعل المحدّ

المتفاعل المحدّ هو المتفاعل الذي تنتهي كمية مادته قبل كل المتفاعلات الأخرى . فمن أجل التعرف عنه نحسب قيم x التي تعدم كمية مادة كل متفاعل . القيمة الصغرى لـ x تحدد المتفاعل المحدّ .

نحسب أولا كمية مادة كل متفاعل ، حيث $M(Fe) = 56\ g/mol$.

$$n(Fe) = \frac{3}{56} = 5,36 \times 10^{-2}\ mol$$

$$n(O_2) = \frac{0,5}{22,4} = 2,23 \times 10^{-2}\ mol$$

$$n(Fe) - 3x = 0 \Rightarrow x = \frac{n(Fe)}{3} = \frac{5,36 \times 10^{-2}}{3} = 1,78 \times 10^{-2}\ mol$$

$$n(O_2) - 2x = 0 \Rightarrow x = \frac{n(O_2)}{2} = \frac{2,23 \times 10^{-2}}{2} = 1,11 \times 10^{-2}\ mol$$

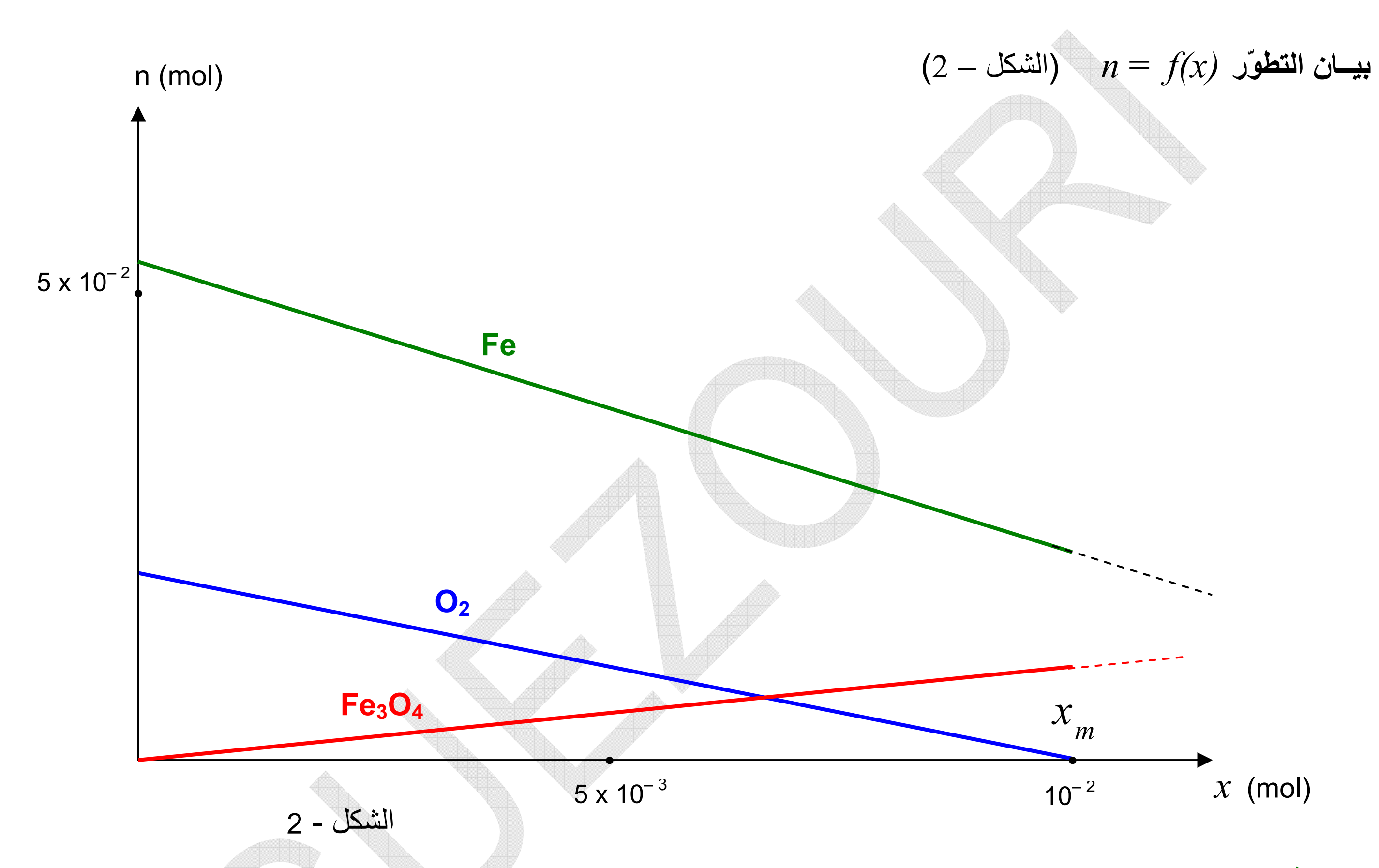
القيمة الصغيرة لـ x هي $1,11 \times 10^{-2}\ mol$ ، ومنه المتفاعل المحدّ هو غاز ثنائي الأكسجين . وبالتالي قيمة التقدم الأعظمي هي $x_m = 1,11 \times 10^{-2} mol$.

في الحالة النهـائية يكون لدينا :

	Fe	O_2	Fe_3O_4
كمية المادة	$n(Fe)-3x_m$ $= 5,36 \times 10^{-2} - 3 \times 1,11 \times 10^{-2}$ $= 2,03 \times 10^{-2}$ mol	$n(O_2)-2x_m$ $2,23 \times 10^{-2} - 2 \times 1,11 \times 10^{-2}$ ≈ 0	x_m $1,11 \times 10^{-2} mol$

في نهـاية التفاعل تكون دائما كمية مادة المتفاعل المحد معدومة

بيــان التطوّر $n = f(x)$ (الشكل – 2)



الشكل - 2

ملاحظة

يمكن أن نختــار كميات مادة المتفاعلين بحيث يكون المزيج **ستوكيومتريا** ، أي لا يوجد متفاعل محدّ .

في مثالنا السابق ، ما هي كتلة الحديد التي ندخلها في البوتقة حتى لا يبقى في نهاية التفاعل لا الحديد ولا غاز ثنــائي الأكسجين؟

لدينا $x_m = 1,11 \times 10^{-2}$ mol .

نبحث عن قيمة $n(Fe)$ التي يكون من أجلها $n(Fe) - 3x_m = 0$

$n(Fe) = 3 \times 1,11 \times 10^{-2} = 3,33 \times 10^{-2}$ mol

$m(Fe) = M(Fe) \times n(Fe) = 56 \times 3,33 \times 10^{-2} = 1,86$ g